

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

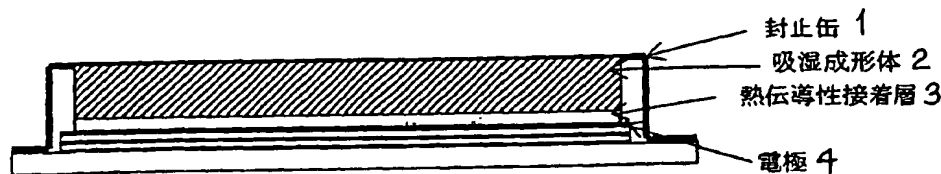
(10) 国際公開番号
WO 2004/006628 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H05B 33/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008574
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 7 日 (07.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-198922 2002 年 7 月 8 日 (08.07.2002) JP
特願2002-214029 2002 年 7 月 23 日 (23.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイニツク株式会社 (DYNIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒615-0812 京都府 京都市 右京区西京極大門町 2 6 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内堀 輝男 (UCHI-BORI, Teruo) [JP/JP]; 〒522-0341 滋賀県 犬上郡 多賀町大字多賀 2 7 0 番地 ダイニツク株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 大山 兼人 (OHYAMA, Kaneto) [JP/JP]; 〒522-0341 滋賀県 犬上郡 多賀町大字多賀 2 7 0 番地 ダイニツク株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 宮澤 健太郎 (MIYAZAWA, Kentaro) [JP/JP]; 〒522-0341 滋賀県 犬上郡 多賀町大字多賀 2 7 0 番地 ダイニツク株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 川口 洋平 (KAWAGUCHI, Yohei) [JP/JP]; 〒522-0341 滋賀県 犬上郡 多賀町大字多賀 2 7 0 番地 ダイニツク株式会社滋賀工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(続葉有)

(54) Title: HYGROSCOPIC MOLDING

(54) 発明の名称: 吸湿性成形体



- 1...SHIELD CAN
2...HYGROSCOPIC MOLDING
3...HEAT TRANSFER ADHESIVE LAYER
4...ELECTRODE

(57) Abstract: A hygroscopic molding for removing moisture from a sealed atmosphere of organic EL element and thus for inhibiting the occurrence of dark spots, comprising at least one of an amine compound and a heat transfer material (1), a hygroscopic agent (2) and a resin component (3).

(57) 要約: 有機EL素子の密閉雰囲気内の水分を除去し、ひいてはダークスポットの発生を抑制するため、1) アミン系化合物及び熱伝導性材料の少なくとも1種、2) 吸湿剤及び3) 樹脂成分を含有する吸湿性成形体を提供する。

WO 2004/006628 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

吸湿性成形体

技 術 分 野

本発明は、有機EL素子等に使用される吸湿性成形体に関する。

5

背 景 技 術

電池、キャパシタ（コンデンサ）、表示素子等の電子デバイスは、超小型化・超軽量化の一途をたどっている。これらの電子部品は、必ず外装部の封止工程において、ゴム系シール材あるいはUV硬化性樹脂等の樹脂系接着剤を用いて封止が行われる。ところが、これらの封止方法では、保存中又は使用中にシール材を
10 通過する水分により電子部品の性能劣化が引き起こされる。

特に、有機EL素子では、内部に侵入した水分により、発光層と電極層との間での剥離あるいは構成材料の変質により、ダークスポットと呼ばれる非発光領域が生じ、所望の発光性能が得られなくなるという深刻な問題がある。

このため、有機EL素子内に吸湿材料を配置することにより侵入した水分を除
15 去する方法が種々提案されている（特開2000-195660、特開2002-43055等）。また、封止用接着剤から発生するガスを除去することによって、有機EL素子の性能劣化を阻止する方法も提案されている（特開平11-74074号等）。

しかしながら、これらの技術によっても、有機EL素子におけるダークスポッ
20 トの発生を効果的に防止したり、あるいは発生したダークスポットの成長を阻止することは困難であり、その点において改善の余地がある。

他方、電子デバイスでは、熱が発生するものが多い。例えば、有機EL素子では、電気エネルギーの大部分は熱エネルギーに変換されるため、余分な熱が素子内で発生する。特に、照明用等の表面輝度を上げる有機EL素子、動画を表示す
25 る有機EL素子等では、大量の熱が発生する。このような熱が電子デバイス内で蓄熱されると、有機発光層の劣化が起り、有機ELデバイスの寿命に悪影響を与えるおそれがある。このため、できるだけ放熱性に優れた材料を用いて電子デバイスを構成することが望まれる。

従って、本発明の主たる目的は、これら従来技術の問題を解消し、水分を容易

かつ確実に除去できる材料を提供することにある。さらに、本発明は、有機EL素子におけるダークスポットの発生を防止したり、あるいは発生したダークスポットの成長を抑制するための材料を提供することも目的とする。

発 明 の 開 示

- 5 本発明者は、特定の組成を有する吸湿性成形体が前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- すなわち、本発明は、下記の吸湿性成形体に係る。
1. 1) アミン系化合物及び熱伝導性材料の少なくとも1種、2) 吸湿剤及び3) 樹脂成分を含有する吸湿性成形体。
- 10 2. 吸湿剤が、アルカリ土類金属酸化物及び硫酸塩の少なくとも1種を含む前記項1記載の有機EL素子用吸湿性成形体。
3. 吸湿剤が、CaO、BaO及びSrOの少なくとも1種である前記項1記載の吸湿性成形体。
4. 吸湿剤として、比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粉末が用いられている前
- 15 記項1記載の吸湿性成形体。
5. 吸湿剤が吸湿性成形体中40～95重量%含有されている前記項1記載の吸湿性成形体。
6. 樹脂成分が、フッ素系、ポリオレフィン系、ポリアクリル系、ポリアクリロニトリル系、ポリアミド系、ポリエステル系及びエポキシ系の少なくとも
- 20 1種の高分子材料である前記項1記載の吸湿性成形体。
7. アミン系化合物が、ヒドラジド化合物である前記項1記載の吸湿性成形体。
8. 熱伝導性材料が、炭素材料、窒化物、炭化物、酸化物及び金属材料の少なくとも1種である前記項1記載の吸湿用成形体。
- 25 9. 1) アミン系化合物及び熱伝導性材料の少なくとも1種、2) 吸湿剤及び3) 樹脂成分を含有する混合物を成形し、その成形体を熱処理して得られる前記項1記載の吸湿性成形体。
10. 熱伝導率が 0.3 W/mK 以上である前記項1記載の吸湿用成形体。
11. 密度が 1 g/cm^3 以上である前記項1記載の吸湿性成形体。

1 2. 前記項 1 記載の成形体であって、有機 E L 素子の密閉雰囲気内に配置される有機 E L 用吸湿性成形体。

1 3. 前記項 1 記載の吸湿性成形体が有機 E L 素子の密閉雰囲気内に配置されている有機 E L 素子。

5 1 4. 吸湿性成形体が有機 E L の電極に直接的又は間接的に接触している前記項 1 3 記載の有機 E L 素子。

1 5. 前記項 1 記載の吸湿性成形体を有機 E L 素子の密閉雰囲気内に配置することによって、当該密閉雰囲気内の水分を除去する方法。

1 6. 前記項 1 記載の吸湿性成形体を有機 E L 素子の密閉雰囲気内に配置することによって、当該有機 E L 素子のダークスポット発生を抑制する方法。

<吸湿性成形体>

本発明の吸湿性成形体は、1) アミン系化合物及び熱伝導性材料の少なくとも 1 種、2) 吸湿剤及び 3) 樹脂成分を含有する。

吸湿剤

15 吸湿剤としては、少なくとも水分を吸着できる機能を有するものであれば良いが、特に化学的に水分を吸着するとともに吸湿しても固体状態を維持する化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば金属酸化物、金属の無機酸塩・有機酸塩等が挙げられるが、本発明では特にアルカリ土類金属酸化物及び硫酸塩の少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

20 アルカリ土類金属酸化物としては、例えば酸化カルシウム (CaO)、酸化バリウム (BaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化ストロンチウム (SrO) が挙げられる。

硫酸塩としては、例えば硫酸リチウム (Li_2SO_4)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸カルシウム (CaSO_4)、硫酸マグネシウム (MgSO_4)、硫酸コバルト (CoSO_4)、硫酸ガリウム ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸ニッケル (NiSO_4) 等が挙げられる。その他にも、本
25 発明の吸湿剤として吸湿性を有する有機化合物も使用できる。

本発明の吸湿剤としては、アルカリ土類金属酸化物が好ましい。特に、CaO、BaO 及び SrO の少なくとも 1 種が好ましい。最も好ましくは CaO である。

吸湿剤は、粉末の形態で含有させることが好ましい。この場合、粉末の比表面積（BET比表面積）は限定的でなく、吸湿剤の種類、所望の吸湿性能等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、吸湿剤として酸化ストロンチウムを使用する場合、その比表面積は $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば良い。また例えば、吸湿剤として酸化カルシウムを使用する場合、その比表面積は通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。このような吸湿剤としては、例えば水酸化カルシウムを 900°C 以下（好ましくは 700°C 以下、最も好ましくは 500°C 以下（特に $490\sim 500^\circ\text{C}$ ）で加熱して得られる CaO （粉末）を好適に用いることができる。本発明では、BET比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の CaO 粉末を最も好ましく用いることができる。

樹脂成分

一方、樹脂成分としては、吸湿剤の水分除去作用を妨げないものであれば特に限定的でなく、好ましくは気体透過性高分子材料（すなわち、ガスバリアー性の低い高分子材料）を好適に用いることができる。例えば、フッ素系、ポリオレフィン系、ポリアクリル系、ポリアクリロニトリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリカーボネート系等の高分子材料が挙げられる。気体透過性は、最終製品の用途、所望の特性等に応じて適宜設定すれば良い。

本発明では、これら高分子材料の中でも、フッ素系、ポリオレフィン系等が好ましい。具体的には、フッ素系としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。ポリオレフィン系としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のほか、これらの共重合体等が挙げられる。これら樹脂成分のうち、本発明では、フッ素系樹脂が好ましい。

本発明では、吸湿剤及び樹脂成分の含有量はこれらの種類等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は吸湿剤及び樹脂成分の合計量を 100 重量％として吸湿剤 $30\sim 95$ 重量％程度及び樹脂成分 $70\sim 5$ 重量％程度にすれば良い。好ましくは吸湿剤 $50\sim 85$ 重量％程度及び樹脂成分 $50\sim 15$ 重量％、最も好ましくは

吸湿剤 55～85 重量%程度及び樹脂成分 45～15 重量%とすれば良い。

アミン系化合物

本発明において、アミン系化合物は、特に、ダークスポットの発生防止又は発生したダークスポットの成長抑制効果に寄与する。アミン系化合物としては、市販のアミン系化合物を用いることができる。具体的には、ヒドラジド化合物、ナフチルアミン化合物、ジフェニルアミン化合物及びp-フェニレンジアミン化合物の少なくとも1種を使用することが好ましい。

ヒドラジド化合物としては特に制限されず、分子中に1個のヒドラジド基を有するモノヒドラジド化合物；分子中に2個のヒドラジド基を有するジヒドラジド化合物；分子中に3個以上のヒドラジド基を有するポリヒドラジド化合物等を含む。

より具体的には、特許第3069845号等に挙げられているヒドラジド化合物を使用することができる。すなわち、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド等のモノヒドラジド化合物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン-2酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、ダイマー酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物；ポリアクリル酸ヒドラジド等のポリヒドラジド化合物を挙げることができる。

ナフチルアミン化合物としては、例えばフェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン等が挙げられる。

ジフェニルアミン化合物としては、例えばp-(p-トルエン・スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p, p'-ジオクチル・ジフェニルアミ

ン等を挙げることができる。

p-フェニレンジアミン系としては、例えばN, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、

- N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

これらアミン系化合物のうち、本発明ではヒドラジド化合物がより好ましい。

- 10 アミン系化合物の含有量は、使用するアミン系化合物の種類等に応じて適宜設定できるが、通常は吸湿性成形体中1~10重量%程度、好ましくは1~5重量%とすれば良い。

熱伝導性材料

- 本発明吸湿性成形体は、熱伝導性材料によって優れた熱伝導性(放熱性)を発揮することができる。従って、例えば本発明成形体を有機EL素子に組み込んだ場合には、有機EL素子の長寿命化に寄与することができる。

- 熱伝導性材料は限定的ではなく、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素材料；窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物；炭化ホウ素等の炭化物；酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の酸
20 化物；鉄、アルミニウム等の金属材料が使用できる。これらの材料から、本発明吸湿用成形体の使用目的、用途等に応じて適宜選択すれば良い。本発明では、これらの熱伝導性材料の中でも、特にアセチレンブラック、窒化ホウ素及び鉄の少なくとも1種を好適に用いることができる。

- 熱伝導性材料は、通常は粉末の形態で使用すれば良い。一般的には平均粒径0.04~50μm程度の粉末を使用することが望ましい。

熱伝導性材料の含有量はこれらの種類等に応じて適宜設定すれば良い。一般的には、本発明吸湿用成形体中2~35重量%程度、好ましくは2~25重量%、より好ましくは2~20重量%とする。各成分の含有量を上記範囲内に設定することによって、放熱性と吸湿性とをより効果的に達成することができる。

本発明の吸湿用成形体は、熱伝導率が 0.3 W/mK 以上、特に 0.4 W/mK 以上、さらには 0.6 W/mK 以上であることが望ましい。なお、熱伝導率の上限は、吸湿用成形体の密度、用いる熱伝導性材料の種類・配合量等によって異なるが、吸湿性を妨げないという見地では約 1 W/mK である。上記のような熱伝導性を有することによって、所望の吸湿性を保持しつつ、優れた放熱性を発揮することができる。

本発明成形体では、これらの各成分のほか、必要に応じて他の成分（例えば、着色材等）が含まれていても良い。

吸湿性成形体

10 本発明吸湿性成形体の形状は限定的でなく、最終製品の用途、使用目的、使用部位等に応じて適宜設定すれば良く、例えばシート状、ペレット状、板状、フィルム状、粒状（造粒体）、線状、紐状（ストランド状）等を挙げることができる。

本発明の吸湿用成形体の密度は、組成等により異なり一様ではないが、その吸湿用成形体が有する組成において熱伝導率が 0.3 W/mK 以上となるような密度に適宜設定することができる。一般的には 1 g/cm^3 以上、好ましくは 1.2 g/cm^3 以上とすれば良い。なお、密度の上限値は、所望の吸湿性に応じて適宜決定することができる。

本発明吸湿性成形体は、これらの各成分を均一に混合し、所望の形状に成形することによって得られる。この場合、吸湿剤、アミン系化合物等は予め十分乾燥させてから配合することが好ましい。また、樹脂成分との混合に際しては、必要に応じて加熱して熔融状態としても良い。成形方法は、公知の成形又は造粒方法を採用すれば良く、例えばプレス成形（ホットプレス成形等を含む。）、押し出し成形等のほか、転動造粒機、2軸造粒機等による造粒を適用することができる。

本発明では、プレス成形（加圧成形）により好適に製造することができる。具体的には、吸湿剤、樹脂成分及び熱伝導性材料を含む混合物を加圧成形することにより成形体を製造する方法であって、得られる成形体の熱伝導率が 0.3 W/mK 以上（特に 0.4 W/mK 以上、さらに 0.6 W/mK 以上）となるように加圧することを特徴とする吸湿用成形体の製造方法を採用することが好ましい。すなわち、本発明では、上記のような熱伝導率となるまで加圧し、密度を高める

ことが望ましい。

吸湿性成形体がシート状である場合、このシート状成形体をさらに延伸加工したのも吸湿性シートとして好適に用いることができる。延伸加工は、公知の方法に従って実施すれば良く、一軸延伸、二軸延伸等のいずれであっても良い。

- 5 本発明吸湿性成形体をシート状とする場合のシート厚さは、最終製品の使用目的等に応じて適宜設定すれば良い。通常は50～400 μ m程度、好ましくは100～200 μ mとすれば良い。

- 本発明の吸湿性成形体は、樹脂成分がフィブリル化されていることが好ましい。フィブリル化によって、いっそう優れた吸湿性を発揮することができる。フィブリル化は、吸湿性成形体の成形と同時に実施しても良いし、あるいは成形後の加工により実施しても良い。例えば、樹脂成分と吸湿剤とを乾式混合して得られた混合物を圧延することにより樹脂成分のフィブリル化を行うことができる。また例えば、本発明成形体をさらに前記のように延伸加工を施すことによってフィブリル化を行うことができる。より具体的には、CaO、BaO及びSrOの少な
10 くとも1種の吸湿剤粉末とフッ素系樹脂粉末（例えば、ポリテトラフルオロエチレン等）とを乾式混合した後、得られた混合物を圧延することによりフィブリル化された吸湿性成形体を製造することができる。圧延又は延伸は、公知の装置を用いて実施すれば良い。フィブリル化の程度は、最終製品の用途、所望の特性等に応じて適宜調整することができる。吸湿剤粉末は、前記の比表面積を有するも
15 のを用いることが好ましい。フッ素系樹脂粉末は限定的でなく、公知又は市販のフッ素系樹脂粉末をそのまま使用すれば良い。

- また、本発明の吸湿性成形体は、熱処理されていることが望ましい。特に、熱処理された吸湿性成形体を有機EL素子に適用することによって、いっそう優れたダークスポット発生抑制効果等が得られる。熱処理条件は、成形体の組成、所
25 望の吸湿性等によって変更できるが、一般的には140～240℃、特に160～180℃とすることが好ましい。熱処理時間は、熱処理温度等に応じて決定すれば良い。熱処理雰囲気は限定的でないが、不活性ガス雰囲気中又は真空中とすることが望ましい。

本発明の吸湿性成形体は、有機EL素子の内部の適当な箇所又は部位に常法に

従って設置すれば良い。例えば、有機EL素子の封止缶（密閉容器）内面の一部又は全部に固定すれば良い。また、有機電解質を用いるキャパシタ、電池等において、有機電解質中の水分を吸湿する場合は、有機電解質中に吸湿用成形体を存在させれば良い。

- 5 本発明の吸湿性成形体を有機EL素子用に使用する場合、その成形体の固定方法は、封止缶等の内面に確実に固定できる方法であれば特に制限されない。例えば、吸湿用成形体と封止缶の内面とを公知の粘着テープ、接着剤（好ましくは無溶剤型接着剤）等により貼着する方法、吸湿用成形体を封止缶の内面に熱融着させる方法、ビス等の固定部材により成形体を封止缶の内面に固定する方法等が挙げられる。

＜有機EL素子＞

本発明は、本発明吸湿用成形体が密閉雰囲気内に配置されている有機EL素子も包含する。

- 有機EL素子としては、本発明吸湿用成形体が密閉雰囲気内（封止缶内）に配置されている有機EL素子であって、有機ELの電極に吸湿用成形体が直接的又は間接的に接触していることが望ましい。より好ましくは、本発明成形体が電極及び密閉容器内面（封止缶の内面）の双方に直接的又は間接的に接触するように配置する。本発明では、有機ELの電極に接触できるように、本発明吸湿成形体の形状、配置場所（レイアウト）等を適宜設計すれば良い。これにより、密閉雰囲気内の吸湿を行うとともに、有機EL素子内で発生した熱を本発明成形体を介して外部に効率的に放出させることが可能となる。

- 本発明成形体と電極及び／又は密閉容器内面との接触は、互いに接着・接合された状態で接触していても良いし、接着・接合されていなくても良い。上記接触の態様としては、有機EL素子内で発生した熱を本発明成形体を介して外部に放出させることができる限り制限されない。すなわち、互いに直接的に接触している場合のほか、本発明成形体と電極及び／又は密閉容器内面との間に、クッション性を有する充填シート、接着剤層（熱伝導性接着剤層）等の第三層が介在することにより間接的に接触している場合も本発明に包含される。

図1には、本発明吸湿性成形体が封止缶内に配置された有機ELの断面の概要

を示す。例えば、図 1 (a) のように、封止缶 1 の内面とシート状吸湿性成形体 2 の一面とが接触するように配置されるとともに、この吸湿性成形体の他面が熱伝導性接着剤層 3 を介して電極 4 の一面に間接的に接触（接続）されている態様が挙げられる。また、図 1 (b) のように、封止缶 1 の内面に熱伝導性接着剤層 3 を介して吸湿性成形体 2 の一面が接触するように配置され、その成形体の他面が電極 4 の一面に接触している態様が一例として挙げられる。さらに、図 1

(c) のように、封止缶 1 の内面にシート状吸湿性成形体 2 の一面が接触するように配置され、その成形体の他面が電極 4 の一面に接触している態様も一例として挙げられる。

10 本発明吸湿用成形体は、良好な吸湿性ととともに優れた熱伝導性を有しているので、有機 EL 素子等の電子デバイスの装置内部に侵入した水分をより容易かつ確実に除去できると同時に、電子デバイス内で発生した熱を効率的に外部に放出することができる。このため、湿気及び熱による品質劣化から電子デバイスをまもることができる結果、電子デバイスの性能を長期間にわたって維持し続けること
15 が可能となる。

このような特徴をもつ本発明の吸湿用成形体は、放熱性及び吸湿性が要求される分野において利用することが可能である。例えば、電子材料をはじめ、機械材料、自動車、通信機器、建築材料、医療材料、精密機器等のさまざまな用途へ適用することが可能である。特に、有機 EL 素子に好適に用いることができる。

20 また、本発明の有機 EL 素子用吸湿性成形体によれば、有機 EL 素子の内部に侵入した水分をより容易かつ確実に除去し、ひいてはダークスポットの発生を防止したり、あるいは発生したダークスポットの成長を効果的に抑制することができる。

図面の簡単な説明

25 図 1 は、本発明の吸湿性成形体を配置した有機 EL 素子の断面の概略図である。図 2 は、実施例で得られた吸湿性成形体のダークエリアの変化量を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明の範囲は、

実施例の範囲に限定されるものではない。

実施例 1. 1

以下のようなシート状の吸湿性成形体を作製した。

- 吸湿剤としてBET比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ のCaO粉末（平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）
5 60重量%、アミン系化合物としてヒドラジド化合物（商品名「ケムキャッチH
ー6000」大塚化学社製）5重量%及び樹脂成分としてフッ素系樹脂（ポリテ
トラフルオロエチレン（PTFE））35重量%を用いた。これらを粉末状態で
十分に混合した。得られた混合物を圧延ロールでシート状に圧延成形し、厚さ2
00 μm のシートを得た。このシートをさらに $180^\circ\text{C}\times 10$ 分間の熱処理を施
10 した。得られたシートは、PTFE樹脂がフィブリル化されており、CaOを含有
した多孔質構造体となっていた。

実施例 1. 2

- 吸湿剤としてBET比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$ のSrO粉末（平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）6
0重量%、アミン系化合物としてヒドラジド化合物（商品名「ケムキャッチH
15 ー6000」大塚化学社製）5重量%及び樹脂成分としてフッ素系樹脂（ポリテ
トラフルオロエチレン（PTFE））35重量%を用いたほかは、実施例1と同様
にして厚さ200 μm のシート状吸湿性成形体を得た。

実施例 1. 3

- 吸湿剤としてBET比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ のCaO粉末（平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）
20 60重量%、アミン系化合物として、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニ
レンジアミン（商品名「ノクラック White」大内新興化学工業社製）5重
量%及び樹脂成分としてフッ素系樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTF
E））35重量%を用いたほかは、実施例1と同様にして厚さ200 μm のシー
ト状吸湿性成形体を得た。

25 比較例 1. 1

- 吸湿剤としてBET比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ のCaO粉末（平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）
60重量%、樹脂成分としてフッ素系樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PT
FE））40重量%を用いたほかは、実施例1と同様にして厚さ200 μm のシ
ート状吸湿性成形体を得た。

比較例 1. 2

吸湿剤としてBET比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ のCaO粉末（平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）
60重量%、活性炭（BET比表面積 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ ）5重量%及び樹脂成分
としてフッ素樹脂（PTFE）35重量%を用いた。これらを粉末状態で十分に
5 混合した。得られた混合物を圧延ロールでシート状に圧延成形し、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$
のシートを得た。得られたシートは、PTFE樹脂がフィブリル化されており、
CaOを含有した多孔質構造体となっていた。

比較例 1. 3

吸湿剤としてBET比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ のCaO粉末（平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）
10 60重量%、吸着剤（「ミズカナイトHP」（水沢化学工業製；シリカ、アルミ
ナ等の金属酸化物からなる多孔質両性吸着剤）5重量%及び樹脂成分としてフッ
素樹脂（PTFE）35重量%を用いた。これらを粉末状態で十分に混合した。
得られた混合物を圧延ロールでシート状に圧延成形し、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のシート
を得た。得られたシートは、PTFE樹脂がフィブリル化されており、CaOを
15 含有した多孔質構造体となっていた。

試験例 1. 1

有機EL素子の劣化の評価を行った。

実施例 1. 1～1. 3及び比較例 1. 1～1. 3で得られたシート状吸湿成形
体を、有機EL素子のステンレス鋼製封止缶の内部に封入した。各吸湿性成形体
20 が封入された各有機EL素子を用いて促進試験を実施した。

促進試験の条件は、温度 60°C ・相対湿度90%の雰囲気下に有機EL素子を
放置し、発光部分の変化を調べた。発光部分の周囲のダークエリアの幅をCCD
カメラで定点観察し計測した。初期値に対して、100時間、200時間及び5
00時間での変化量をそれぞれ計測した。その測定結果を表1及び図2に示す。

【表1】

ダークエリアの成長 (μm)

5		100	200	500時間
	実施例1. 1	0.2	0.2	0.2
	実施例1. 2	0.2	0.2	0.2
	実施例1. 3	1.3	3.1	5.2
	比較例1. 1	7.0	11.5	15.0
	比較例1. 2	8.0	12.75	16.25
10	比較例1. 3	7.25	12.0	15.5

表1及び図2の結果より、実施例の吸湿性成形体が、有機EL素子用として優れた性能を発揮できることがわかる。

実施例2. 1～2. 4及び比較例2. 1～2. 6

15 表2に示す組成を有するシート状吸湿用成形体を作製した。

【表2】

	吸湿剂	樹脂	熱伝導性材			密度	熱伝導度	吸湿量	
			CaO	PTFE	Fe				AB
20	実施例 2. 1	60部	40部	5部	—	—	1.62	0.40	0.029
	実施例 2. 2	60部	40部	20部	—	—	1.78	0.36	0.031
	実施例 2. 3	60部	40部	—	5部	—	1.75	0.43	0.034
	実施例 2. 4	60部	40部	—	—	20部	1.40	0.86	0.025
25	比較例 2. 1	60部	40部	5部	—	—	0.72	0.14	0.016
	比較例 2. 2	60部	40部	20部	—	—	0.80	0.16	0.014
	比較例 2. 3	60部	40部	—	5部	—	0.87	0.17	0.018
	比較例 2. 4	60部	40部	—	—	20部	0.69	0.17	0.013
	比較例 2. 5	60部	40部	—	—	—	0.99	0.16	0.015
	比較例 2. 6	—	100部	—	—	—	0.71	0.18	0.000

各成分を粉末状態で均一に混合し、得られた混合物を圧延ロールでシート状に圧延成形し、厚さ 0.5 mm のシートをそれぞれ製造した。次いで、このシートを高密度化するため、さらに厚み方向に圧縮することにより厚さ 0.25 mm のシートとした。比較例 2.1～2.6 として、各実施例における厚さ 0.5 mm のシートと同じ密度を有するシート（厚さ 0.25 mm）を製造した。

表 2 に示す成分としては、それぞれ次のものを使用した。

(1) 樹脂成分

フッ素系樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE））、粉末状

(2) 吸湿剤

10 酸化カルシウム（CaO）、BET比表面積 40 m²/g、平均粒径 5 μm

(3) 熱伝導性材料

・アセチレンブラック粉末、平均粒径 0.04 μm（商品名「デンカブラック」電気化学工業社製）

・鉄粉末、平均粒径 50 μm（和光純薬工業社製、試薬）

15 ・窒化ホウ素粉末、平均粒径 10 μm（商品名「HP-1」水島合金鉄社製）

試験例 2.1

実施例及び比較例で得られたシートについて、密度、吸湿量及び熱伝導率を調べた。その結果を表 2 に示す。各物性は、次のようにして測定した。

(1) 密度

20 シートの重量を体積（幅×長さ×厚さ）で除した値を密度とした。

(2) 吸湿量

2 cm×3 cm×厚さ 0.5 mm（又は 0.25 mm）のサンプルを温度 20℃－湿度 65% の恒温恒湿室中に配置し、60 分後のサンプルの重量増加量を電子天秤で測定した。

25 (3) 熱伝導率

10 cm×5 cm×厚さ 0.5 mm（又は 0.25 mm）のサンプルについて、熱伝導率測定装置「QTM-500」（京都電子工業社製）を用いて測定した。測定条件は、（1）測定環境：グローブBOX内、露点－35～－40℃、温度約 25～35℃、（2）標準試料：ポリエチレン（λ＝0.0389、電流値＝

0.25)、シリコン($\lambda = 0.2522$ 、電流値=2.00、)、石英ガラス($\lambda = 1.468$ 、電流値=4.00、)、(3)測定時間:1分、(4)測定地点:各サンプルについて3点以上(合計で9点以上)とした。

各実施例及び比較例を対比しても明らかなように、本発明では、シートの密度
5 を高めることによって、吸湿性を維持又は向上させながら、優れた熱伝導性(放熱性)が得られることがわかる。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 1) アミン系化合物及び熱伝導性材料の少なくとも1種、2) 吸湿剤及び3) 樹脂成分を含有する吸湿性成形体。
2. 吸湿剤が、アルカリ土類金属酸化物及び硫酸塩の少なくとも1種を含む請求項1記載の有機EL素子用吸湿性成形体。
3. 吸湿剤が、CaO、BaO及びSrOの少なくとも1種である請求項1記載の吸湿性成形体。
4. 吸湿剤として、比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粉末が用いられている請求項1記載の吸湿性成形体。
- 10 5. 吸湿剤が吸湿性成形体中40～95重量%含有されている請求項1記載の吸湿性成形体。
6. 樹脂成分が、フッ素系、ポリオレフィン系、ポリアクリル系、ポリアクリロニトリル系、ポリアミド系、ポリエステル系及びエポキシ系の少なくとも1種の高分子材料である請求項1記載の吸湿性成形体。
- 15 7. アミン系化合物が、ヒドラジド化合物である請求項1記載の吸湿性成形体。
8. 熱伝導性材料が、炭素材料、窒化物、炭化物、酸化物及び金属材料の少なくとも1種である請求項1記載の吸湿用成形体。
9. 1) アミン系化合物及び熱伝導性材料の少なくとも1種、2) 吸湿剤及び3) 樹脂成分を含有する混合物を成形し、その成形体を熱処理して得られる請求項1記載の吸湿性成形体。
- 20 10. 熱伝導率が 0.3 W/mK 以上である請求項1記載の吸湿用成形体。
11. 密度が 1 g/cm^3 以上である請求項1記載の吸湿性成形体。
12. 請求項1記載の成形体であって、有機EL素子の密閉雰囲気内に配置される有機EL用吸湿性成形体。
- 25 13. 請求項1記載の吸湿性成形体が有機EL素子の密閉雰囲気内に配置されている有機EL素子。
14. 吸湿性成形体が有機ELの電極に直接的又は間接的に接触している請求項13記載の有機EL素子。

15. 請求項1記載の吸湿性成形体を有機EL素子の密閉雰囲気内に配置することによって、当該密閉雰囲気内の水分を除去する方法。

16. 請求項1記載の吸湿性成形体を有機EL素子の密閉雰囲気内に配置することによって、当該有機EL素子のダークスポット発生を抑制する方法。

5

10

15

20

25

図 1

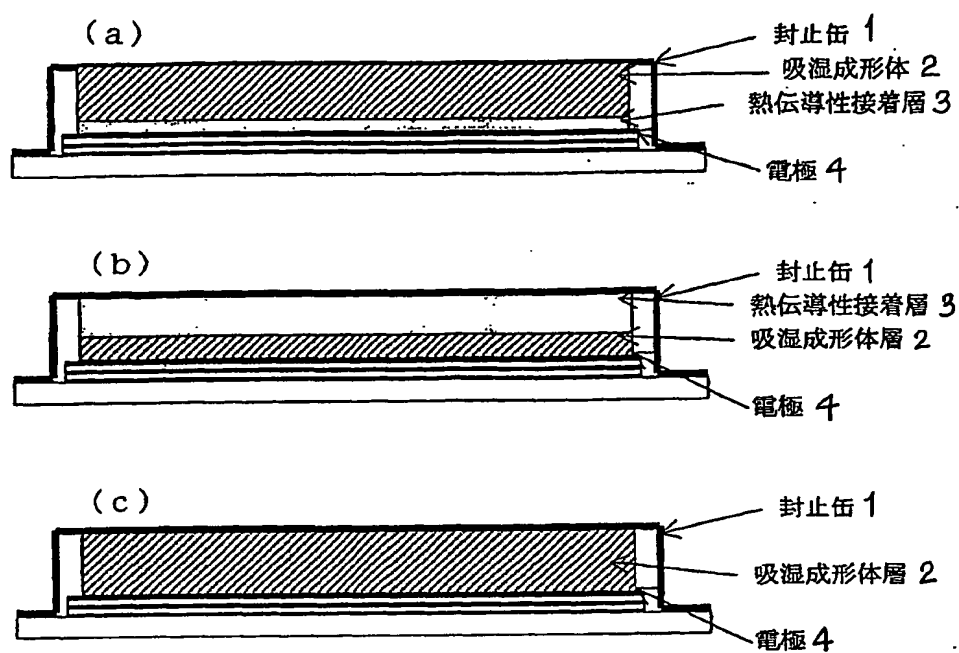
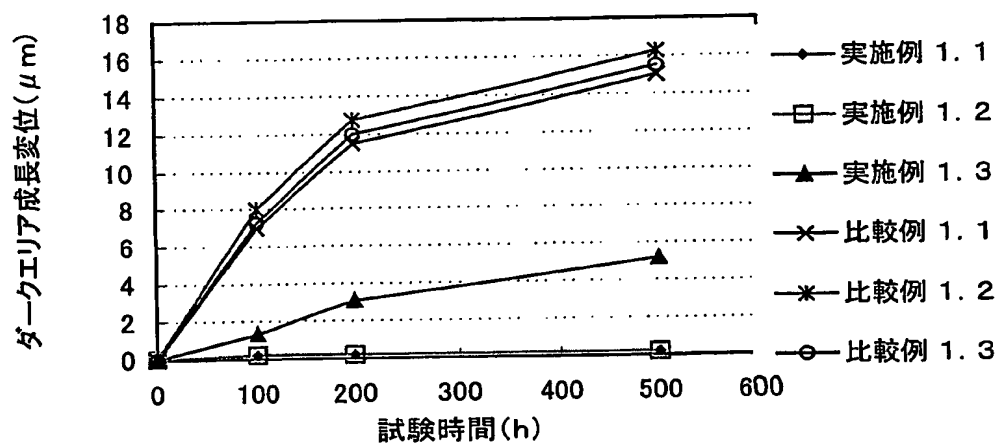


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H05B33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H05B33/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-290976 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 November, 1993 (05.11.93), Claims; page 2, right column, line 41 to page 3, left column, line 25 (Family: none)	1-6, 8-16
Y	JP 2000-268954 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), Claim 1; page 5, left column, lines 7 to 50 (Family: none)	1-6, 8-16
Y	JP 10-275682 A (NEC Corp.), 13 October, 1998 (13.10.98), Claims; page 3, right column, lines 17 to 47; Fig. 2 & US 5990615 A & KR 98071030 A	1-9, 11-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2003 (29.07.03)Date of mailing of the international search report
19 August, 2003 (19.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-169567 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 July, 1995 (04.07.95), Page 11, left column, lines 7 to 19; page 12, left column, line 32 to right column, line 31 (Family: none)	1-9, 11-16
Y	JP 2002-43055 A (Tohoku Pioneer Corp., Dynic Corp.), 08 February, 2002 (08.02.02), Full text & US 2002/50785 A & KR 2001105201 A	1-16
A	JP 5-114486 A (Ricoh Co., Ltd.), 07 May, 1993 (07.05.93), (Family: none)	1-16
A	JP 61-96695 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 May, 1986 (15.05.86), (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H05B33/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H05B33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-290976 A (電気化学工業株式会社) 1993. 11. 05, 特許請求の範囲, 第2頁右欄41行-第3頁左欄25行 (ファミリーなし)	1-6, 8-16
Y	JP 2000-268954 A (松下電器産業株式会社) 2000. 09. 29, 請求項1, 第5頁左欄7行-50行 (ファミリーなし)	1-6, 8-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 07. 03

国際調査報告の発送日

19. 08. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今関 雅子



2V

9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 1 0 - 2 7 5 6 8 2 A (日本電気株式会社) 1 9 9 8 . 1 0 . 1 3 , 特許請求の範囲, 第 3 頁右欄 1 7 行 - 4 7 行, 第 2 図 & U S 5 9 9 0 6 1 5 A & K R 9 8 0 7 1 0 3 0 A	1 - 9 , 1 1 - 1 6
Y	J P 7 - 1 6 9 5 6 7 A (出光興産株式会社) 1 9 9 5 . 0 7 . 0 4 , 第 1 1 頁左欄 7 行 - 1 9 行, 第 1 2 頁左欄 3 2 行 - 右欄 3 1 行 (ファミリーなし)	1 - 9 , 1 1 - 1 6
Y	J P 2 0 0 2 - 4 3 0 5 5 A (東北パイオニア株式会社, ダイニック株式会社) 2 0 0 2 . 0 2 . 0 8 , 全文 & U S 2 0 0 2 / 5 0 7 8 5 A & K R 2 0 0 1 1 0 5 2 0 1 A	1 - 1 6
A	J P 5 - 1 1 4 4 8 6 A (株式会社リコー) 1 9 9 3 . 0 5 . 0 7 (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	J P 6 1 - 9 6 6 9 5 A (松下電器産業株式会社) 1 9 8 6 . 0 5 . 1 5 (ファミリーなし)	1 - 1 6